

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Isao TSURU, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: WATER-BASED INK

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-229952	August 7, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-229952

[ST.10/C]:

[JP 2002-229952]

出 願 人

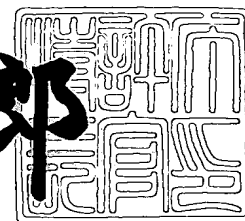
Applicant(s):

花王株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033749

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP02-0551

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

【氏名】 津留 功

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 0 6 番地 花王株式会社研究所内

【氏名】 會田 健二

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095832

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 050739

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012367

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水系インク

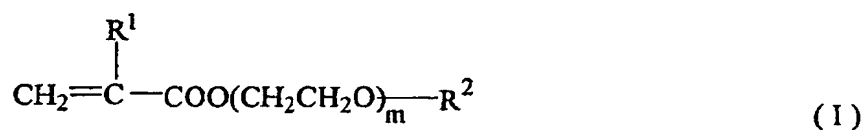
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤として C.I.ピグメント・ブルー 15:4 を含有する水不溶性ビニルポリマーのポリマー粒子の水分散体を含む水系インク。

【請求項 2】 水不溶性ビニルポリマーが

(A) 式(I):

【化 1】

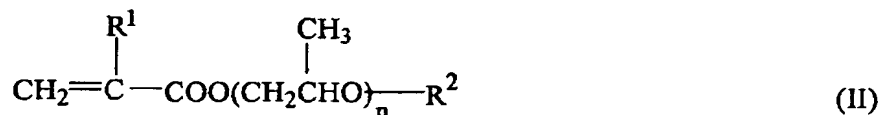


(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基又は炭素数 1～9 のアルキルフェニル基、 m は 1～30 の数を示す)

で表されるモノマー A、

(B) 式(II):

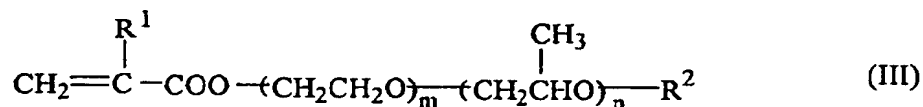
【化 2】



(式中、 R^1 及び R^2 は前記と同じ。 n は 1～30 の数を表す)

で表されるモノマー B 1、式(III):

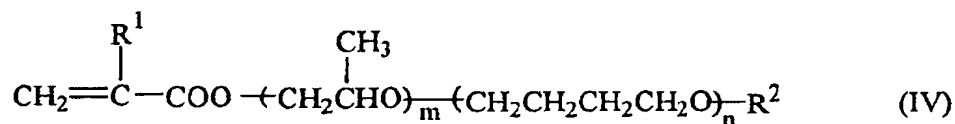
【化 3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は前記と同じ。式中のオキシエチレン基及びオキシプロピレン基はブロック付加又はランダム付加している)

で表されるモノマー B 2 及び式(IV):

【化 4】



(式中、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は前記と同じ。式中のオキシプロピレン基及びオキシテトラメチレン基はブロック付加又はランダム付加している)

で表されるモノマー B 3 からなる群より選ばれた 1 種以上のモノマー、

(C) 塩生成基含有モノマー、並びに

(D) モノマー A、モノマー B 1、モノマー B 2、モノマー B 3 及び塩生成基含有モノマーと共重合可能なモノマー

を含有するモノマー組成物を重合させてなる水不溶性ビニルポリマーである請求項 1 記載の水系インク。

【請求項 3】 共重合可能なモノマーが、芳香環含有モノマー及びマクロマーからなる群より選ばれた 1 種以上を含有する請求項 1 又は 2 記載の水系インク。

【請求項 4】 芳香環含有モノマーが、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン及びビニルナフタレンからなる群より選ばれた 1 種以上である請求項 3 記載の水系インク。

【請求項 5】 マクロマーが、片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマーである請求項 3 記載の水系インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水系インクに関する。更に詳しくは、インクジェット記録用水系インク等として好適に使用しうる水系インクに関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出し、付着させて文字や画像を得る記録方式である。この方式によれば、

使用する装置が低騒音で操作性がよいという利点を有するのみならず、カラー化が容易であり、かつ記録部材として普通紙を使用することができるという利点があるため、広く用いられている。インクジェットプリンタに使用されるインクには、主として水溶性染料系インクが用いられているので、非常に鮮明な発色を示し、染料が水に溶解しているため、インクの透明性が高く、色相も鮮明である。

【 0 0 0 3 】

しかし、染料には、耐光性に劣るという欠点や、染料が水溶性であるため、耐水性に劣るという欠点がある。

【 0 0 0 4 】

これらの欠点を解消するため、近年、耐光性及び耐水性に優れた顔料が用いられている。

【 0 0 0 5 】

顔料には、水に溶けず、耐光性に優れるという利点がある。しかし、顔料が用いられた顔料系インクには、印字物表面の顔料粒子の影響により、顔料本来の色とは別の色が浮かび上がる現象、いわゆるブロンズ現象が起こることが知られている。このブロンズ現象は、印字物を見る角度を変更することによって変化し、入射角に対して正反対の角度で印字物を見るときに最も顕著に現れる。このため、顔料系インクは、色調の角度依存性を有している。これに対し、染料系インクには、角度依存性がないことから、顔料系インクにも角度依存性がないことが要望されている。

【 0 0 0 6 】

シアンインク、マゼンタインク及びイエローインクの3色のインクを有するインクセットにおいて、各色のインクには、色調の角度依存性が存在するが、色調変化が最もよくわかるインクは、シアンインクである。シアンインクには、銅フタロシアニン顔料が汎用されており、その中でもC.I.ピグメント・ブルー 15:3 が最もよく用いられている。しかし、C.I.ピグメント・ブルー 15:3 が用いられたシアンインクには、角度依存性が大きいという欠点がある。

【 0 0 0 7 】

一般に、顔料を含有する水溶性ビニルポリマーのポリマー粒子の水分散体を含

有する水系インクにおいて、顔料に対するポリマーの重量比率を大きくすることにより、角度依存性を減少させる方法が知られている。かかる方法によれば、色調の角度依存性を低減させることができるものの、それだけでは不十分である。

【 0 0 0 8 】

顔料系インクにおいては、印字濃度を向上させるためにポリエチレングリコール（メタ）アクリレートモノマー及び α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸を含有するポリマーを添加すること（特開平6-306317号公報）、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートモノマー又はポリ（トリメチレングリコール）（メタ）アクリレートモノマーからなる高分子分散剤を添加すること（特開2000-144031号公報）等が提案されている。また、顔料系インクの吐出安定性を向上させるために、ポリマー微粒子を添加すること（特開平8-218015号公報、特開平8-151544号公報、特開平8-176488号公報）、エチレンオキサイド付加物を添加すること（特開平8-176481号公報）等が提案されている。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、ノニオン成分としてオキシエチレン基又はオキシトリメチレン基を含有する（メタ）アクリレートモノマーを共重合させたポリマーには、ポリマー自体の親水性が高いため、コピー用紙に浸透しやすく、印刷した際には印字濃度が低くなるという欠点があるのみならず、その親水性によりインク粘度が高くなるため、安定した吐出性を確保することが困難であるという欠点がある。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、色調の角度依存性、耐水性、耐光性、耐擦過性、光沢及び分散安定性に優れた水系インクを提供することを課題とする。また、本発明は、更に吐出安定性が良好で、高印字濃度を付与しうるインクジェット記録用水系インクを提供することを課題とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、着色剤としてC.I.ピグメント・ブルー 15:4 を含有する水不溶性ビニルポリマーのポリマー粒子の水分散体を含む水系インクに関する。

【 0 0 1 2 】

なお、本明細書にいう「(メタ) アクリ」とは、「アクリ」又は「メタクリ」を意味する。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

本発明は、着色剤を含有する水不溶性ビニルポリマーのポリマー粒子の水分散体を含む水系インクにおいて、着色剤としてピグメント・ブルー15:3の代わりに、シアンインクにはあまり用いられていないピグメント・ブルー15:4が用いられている点に、1つの大きな特徴がある。

【 0 0 1 4 】

商業的に入手しうるピグメント・ブルー15:4としては、例えば、大日本インキ化学工業(株)製、商品名: Fastogen Blue TGR-1、東洋インキ製造(株)製、商品名: LIONOL BLUE FG-7400-G 等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

本発明では、ピグメント・ブルー15:4が選択して用いられ、さらにポリマー粒子に含有されているので、色調の角度依存性が大幅に低減されている。

【 0 0 1 6 】

色調の角度依存性の低減の観点からは、ポリマー量が多いことが好ましいが、多すぎると水分散体の粘度が高くなり、インクの適正粘度を超えるので、水不溶性ビニルポリマーの量は、C.I.ピグメント・ブルー15:4 100重量部に対して、好ましくは10~500重量部、より好ましくは20~200重量部である。

【 0 0 1 7 】

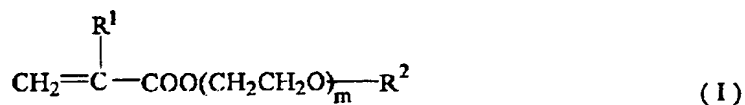
本発明の水系インクにおいては、ポリマーとして、顔料への吸着性を高める観点から、水不溶性ビニルポリマーが用いられる。

【 0 0 1 8 】

水不溶性ビニルポリマーの代表例としては、(A)式(I):

【 0 0 1 9 】

【化 5】



【 0 0 2 0 】

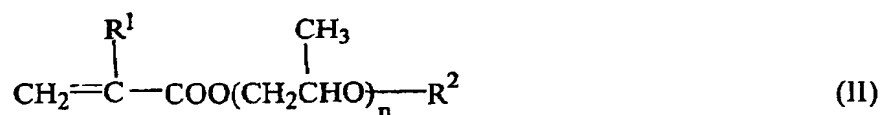
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は水素原子、炭素数 1～20のアルキル基又は炭素数 1～9 のアルキルフェニル基、 m は 1～30の数を示す)

で表されるモノマー A (以下、単に「モノマー A」という)、

(B) 式(II):

【 0 0 2 1 】

【化 6】



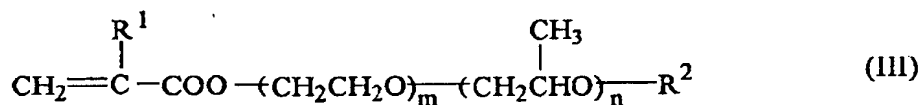
【 0 0 2 2 】

(式中、 R^1 及び R^2 は前記と同じ。 n は 1～30の数を表す)

で表されるモノマー B 1 (以下、単に「モノマー B 1」という)、式(III):

【 0 0 2 3 】

【化 7】



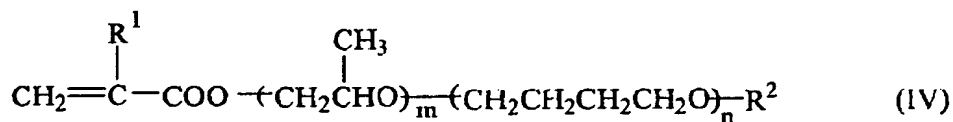
【 0 0 2 4 】

(式中、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は前記と同じ。式中のオキシエチレン基及びオキシプロピレン基はブロック付加又はランダム付加している)

で表されるモノマー B 2 (以下、単に「モノマー B 2」という) 及び式(IV):

【 0 0 2 5 】

【化 8】



【0 0 2 6】

(式中、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は前記と同じ。式中のオキシプロピレン基及びオキシテトラメチレン基はブロック付加又はランダム付加している)

で表されるモノマー B 3 (以下、単に「モノマー B 3」という) からなる群より選ばれた 1 種以上のモノマー、

(C) 塩生成基含有モノマー、並びに

(D) モノマー A、モノマー B 1、モノマー B 2、モノマー B 3 及び塩生成基含有モノマーと共重合可能なモノマー (以下、単に「共重合可能なモノマー」という)

を含有するモノマー組成物を重合させることによって得られた水不溶性ビニルポリマーが挙げられる。

【0 0 2 7】

式(I)～(IV)において、 R^1 は水素原子又はメチル基である。 R^2 は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基又は炭素数 1～9 のアルキルフェニル基である。これらの中では、オクチル基及びノニルフェニル基が耐水性及び耐擦過性の観点から好ましい。

【0 0 2 8】

m は 1～30 の数である。吐出性及び印字濃度の観点から、 m は 2～25 の数が好ましい。

【0 0 2 9】

n は 1～30 の数である。吐出性及び印字濃度の観点から、 n は 2～25 の数が好ましい。モノマー B 2 において、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基は、ブロック付加又はランダム付加している。モノマー B 3 において、オキシプロピレン基及びオキシテトラメチレン基は、ブロック付加又はランダム付加している。

【 0 0 3 0 】

水不溶性ビニルポリマーに、モノマー A が用いられている場合には、印刷画像の光沢に優れた水系インクを得ることができる。これは、モノマー A が有する親水性の高いオキシエチレン基の親水性水和層が水系インクの中で広がることに基づくものと考えられる。

【 0 0 3 1 】

モノマー A の代表例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。商業的に入手しうるモノマー A の具体例としては、新中村化学（株）製の NK エステル M-20G, 40G, 90G, 230G, 日本油脂（株）のブレンマー PE シリーズ, PME-100, 200, 400, 1000 等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

水不溶性ビニルポリマーにおけるモノマー A の含有量は、印字濃度及びインク粘度の観点から、好ましくは 5 ～ 45 重量%、より好ましくは 5 ～ 35 重量%である。

【 0 0 3 3 】

また、水不溶性ビニルポリマーに、モノマー B 1、モノマー B 2 又はモノマー B 3 が用いられている場合には、吐出性に優れた水系インクを得ることができる。これは、モノマー B 1、モノマー B 2 又はモノマー B 3 の疎水性の高いオキシプロピレン基と着色剤との間で疎水性相互作用が強くなるので、水不溶性ビニルポリマーが着色剤に対して強い吸着性を発現するため、着色剤を含有するポリマー粒子の疎水性が強くなり、その結果、水系インクの粘度が低くなることに基づくものと考えられる。

【 0 0 3 4 】

また、水不溶性ビニルポリマーに、モノマー B 1、モノマー B 2 又はモノマー B 3 が用いられている場合には、優れた分散安定性を着色剤に付与することができる。これは、親水性の高いオキシエチレン基又はオキシテトラメチレン基の親水性水和層がインク中で広がることに基づくものと考えられる。

【 0 0 3 5 】

モノマー B 1 の具体例としては、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アク

リレート等が挙げられる。

【0036】

モノマーB2の具体例としては、エチレングリコール・プロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクトキシポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ステアロキシポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0037】

モノマーB3の具体例としては、プロピレングリコール・テトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール・テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコール・ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール・ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0038】

モノマーB1～モノマーB3の中では、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エチレングリコール・プロピレングリコール（メタ）アクリレート及びポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレートは、インク粘度及び吐出性の観点から好ましい。

【0039】

商業的に入手しうるモノマーB1～モノマーB3の例としては、日本油脂（株）製のブレンマーPP-1000, PP-500, PP-800, AP-150, AP-400, AP-550, AP-800, 50PEP-300, 70PEP-350B, AEP シリーズ, 30PPT-800, 50PPT-800, 70PPT-800,

APTシリーズ, 10PPB-500B, 10APB-500B, 50POEP-800B, 50AOEP-800B, ASEPシリーズ, PNEPシリーズ, PNPEシリーズ, 43ANEP-500, 70ANEP-550等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

また、水不溶性ビニルポリマーにおけるモノマーBの含有量は、印字物の光沢及び高い印字濃度の観点から、好ましくは5～45重量%、より好ましくは5～35重量%である。

【 0 0 4 1 】

塩生成基含有モノマーとしては、アニオン性モノマー及びカチオン性モノマーが好ましい。アニオン性モノマー及びカチオン性モノマーは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 4 2 】

アニオン性モノマーとしては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー及び不飽和リン酸モノマーからなる群より選ばれた1種以上が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

不飽和カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 4 4 】

不飽和スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス-(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 4 5 】

不飽和リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホス

フェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0046】

アニオン性モノマーの中では、インク粘度及び吐出性の観点から、不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。

【0047】

カチオン性モノマーとしては、不飽和3級アミン含有ビニルモノマー及び不飽和アンモニウム塩含有ビニルモノマーからなる群より選ばれた1種以上が挙げられる。

【0048】

不飽和3級アミン含有モノマーとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアリールアミン、ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-6-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0049】

不飽和アンモニウム塩含有モノマーとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート四級化物、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート四級化物、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート四級化物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0050】

カチオン性モノマーの中では、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド及びビニルピロリドンが好ましい。

【0051】

水不溶性ビニルポリマーにおける塩生成基含有モノマーの含有量は、分散安定

性及び吐出安定性の観点から、3～40重量%、好ましくは5～30重量%である。

【0052】

共重合可能なモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、芳香環含有モノマー、マクロマー等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。共重合可能なモノマーには、耐水性及び耐擦過性の観点から、芳香環含有モノマー及びマクロマーからなる群より選ばれた1種以上が含有されていることが好ましい。

【0053】

(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、(イソ)アミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ペンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ドデシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアシル(メタ)アクリレート等のエステル部分が炭素数1～18のアルキル基である(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0054】

なお、前記(イソ又はターシャリー)及び(イソ)は、これらの基が存在している場合とそうでない場合の双方を意味し、これらの基が存在していない場合には、ノルマルを示す。

【0055】

芳香環含有モノマーは、耐水性の観点から、スチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、4-ビニルビフェニル、1,1-ジフェニルエチレン、ペンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-アクリロイロキシエチルフタル酸及びネオペンチルグリコールアクリル酸安息香酸エステルからなる群より選ばれた1種以上が好ましい。これらの中では

スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン及びビニルナフタレンからなる群より選ばれた1種以上が、耐水性及び耐擦過性の観点からより好ましい。

【0056】

マクロマーの代表例としては、片末端に重合性官能基を有し、好ましくは数平均分子量が500～500000、より好ましくは1000～10000であるマクロマーが挙げられる。

【0057】

マクロマーの具体例としては、片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するシリコン系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するメチルメタクリレート系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するスチレン・アクリロニトリル系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するブチルアクリレート系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するイソブチルメタクリレート系マクロマー等が挙げられる。これらの中では、水不溶性ビニルポリマーに着色剤を十分に含有させる観点から、片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマーが好ましい。

【0058】

片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマーとしては、片末端に重合性官能基を有するスチレン単独重合体及び片末端に重合性官能基を有する、スチレンと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。

【0059】

片末端に重合性官能基を有する、スチレンと他のモノマーとの共重合体において、他のモノマーとしては、アクリロニトリル等が挙げられる。また、そのスチレンの含有量は、顔料が十分に水不溶性ビニルポリマーに含有されるようにする観点から、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。

【0060】

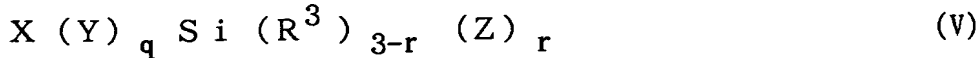
片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマーの中では、片末端に重合性官能基としてアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有するスチレン系マクロマーが好ましい。

【0061】

商業的に入手しうるスチレン系マクロマーとしては、例えば、東亜合成（株）製のAS-6，AN-6，AN-6S，HS-6S，HS-6等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

シリコンマクロマーの中では、式(V)：



(式中、Xは重合可能な不飽和基、Yは2価の結合基、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、低級アルキル基、アリアル基又はアルコキシ基、Zは500以上の数平均分子量を有する1価のシロキサンポリマーの残基、qは0又は1、rは1～3の整数を示す)

で表されるシリコンマクロマーが、インクジェットプリンターのヘッドの焦げ付きを防止する観点から好ましい。

【 0 0 6 3 】

式(V)で表されるシリコンマクロマーにおいて、Xは重合可能な不飽和基である。重合可能な不飽和基の代表例としては、 $CH_2=CH-$ 基、 $CH_2=C(CH_3)-$ 基等の炭素数2～6の1価の不飽和炭化水素基が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

Yは、2価の結合基である。2価の結合基の代表例としては、 $-COO-$ 基、 $-COOC_aH_{2a}-$ 基（aは1～5の整数を示す）、フェニレン基等の2価の結合基が挙げられる。これらの中では $-COOC_3H_6-$ が好ましい。

【 0 0 6 5 】

R^3 は、それぞれ独立して水素原子、低級アルキル基、アリアル基又はアルコキシ基である。 R^3 の具体例としては、水素原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～5の低級アルキル基；フェニル基等の炭素数6～20のアリアル基、メトキシ基等の炭素数1～20のアルコキシ基等が挙げられる。これらの中では、メチル基が好ましい。

【 0 0 6 6 】

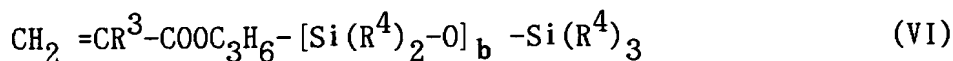
Zは、好ましくは500以上の数平均分子量を有する1価のシロキサンポリマーの残基である。好ましいZとしては、数平均分子量500～5000のジメチルシロキサンポリマーの1価の残基が挙げられる。

【0067】

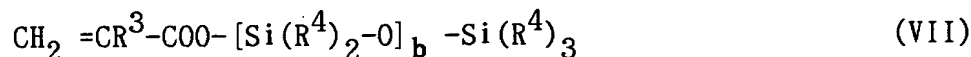
q は 0 又は 1 であるが、好ましくは 1 である。r は 1 ～ 3 の整数であるが、より好ましくは 1 である。

【0068】

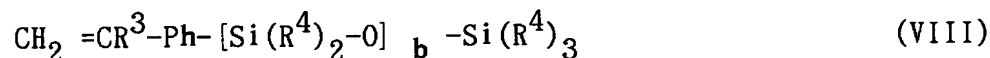
シリコンマクロマーの代表例としては、式(VI)：



(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基、b は 5 ～ 60 の数を示す) で表されるシリコンマクロマー、式(VII)：



(式中、 R^3 、 R^4 及び b は前記と同じ) で表されるシリコンマクロマー、式(VIII)：



(式中、Ph はフェニレン基、 R^3 、 R^4 及び b は前記と同じ) で表されるシリコンマクロマー、式(IX)：

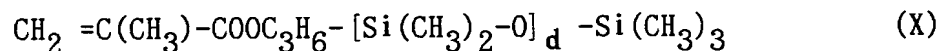


[式中、 R^3 は前記と同じ。E は式： $-\text{Si}(\text{R}^3)_2-\text{O}]_c-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ 基 (R^3 は前記と同じ。c は 5 ～ 65 の数を示す) を示す]

で表されるシリコンマクロマー等が挙げられる。

【0069】

これらの中では、式(VI)で表されるシリコンマクロマーが好ましく、特に式(X)：



(式中、d は 8 ～ 40 の数を示す)

で表されるシリコンマクロマーが好ましい。その例として、FM-0711 [チッソ(株)製、商品名] 等が挙げられる。

【0070】

なお、マクロマーの数平均分子量は、溶媒として 1mmol/L のドデシルジメチルアミン含有クロロホルムを用いたゲルクロマトグラフィーにより、標準物質とし

てポリスチレンを用いて測定される。

【 0 0 7 1 】

水不溶性ビニルポリマーにおける共重合可能なモノマーの含有量は、印字濃度及び耐水性の観点から、好ましくは15～87重量%、より好ましくは35～85重量%である。

【 0 0 7 2 】

また、水不溶性ビニルポリマーにおける芳香環含有モノマーの含有量は、耐水性、耐擦過性、インク粘度及び吐出安定性の観点から、好ましくは0.1 ～70重量%、より好ましくは1～50重量%である。

【 0 0 7 3 】

水不溶性ビニルポリマーにおけるマクロマーの含有量は、耐水性及び耐擦過性の観点から、好ましくは0.1 ～40重量%、より好ましくは1～30重量%である。

【 0 0 7 4 】

水不溶性ビニルポリマーの重量平均分子量（後述する製造例1～3に記載の方法で測定）は、印字濃度と吐出安定性の観点から、好ましくは3000～300000、より好ましくは5000～200000である。

【 0 0 7 5 】

水不溶性ビニルポリマーは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により、モノマー組成物を重合させることによって製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

【 0 0 7 6 】

溶液重合法で用いる溶媒は、極性有機溶媒であることが好ましい。極性有機溶媒が水混和性を有する場合には、水と混合して用いることもできる。

【 0 0 7 7 】

極性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～3の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの中では、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン又はこれらと水との混合液が好ましい。

【0078】

なお、重合の際には、ラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物が好適である。また、*t*-ブチルペルオキシオクトエート、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化物を使用することもできる。

【0079】

重合開始剤の量は、モノマー組成物1モルあたり、好ましくは0.001～5モル、より好ましくは0.01～2モルである。

【0080】

なお、重合の際には、更に重合連鎖移動剤を添加してもよい。重合連鎖移動剤の具体例としては、オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタン等の炭化水素類；アクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、タービノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、 α -メチルスチレンダイマー、9, 10-ジヒドロアントラセン、1, 4-ジヒドロナフタレン、インデン、1, 4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；2, 5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。これらの重合連鎖移動剤は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0081】

モノマー組成物の重合条件は、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるので一概には決定することができない。通常、重合温度

は、好ましくは30～100℃、より好ましくは50～80℃であり、重合時間は好ましくは1～20時間である。また、重合雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

【0082】

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成した水不溶性ビニルポリマーを単離することができる。また、得られた水不溶性ビニルポリマーは、再沈澱を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

【0083】

有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒及びエーテル系溶媒等の親水性有機溶媒が好ましい。

【0084】

アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

【0085】

ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。これらの溶媒の中では、イソプロパノール、アセトン及びメチルエチルケトンが好ましい。

【0086】

また、必要により、有機溶媒と、高沸点親水性有機溶媒とを併用してもよい。高沸点親水性有機溶媒としては、例えば、フェノキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

【0087】

中和剤として、塩生成基の種類に応じて酸又は塩基を使用することができる。酸としては、塩酸、硫酸等の無機酸、及び酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸

、グリコール酸、グルコン酸、グリセリン酸等の有機酸が挙げられる。塩基としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【0088】

中和度には、特に限定がない。通常、得られる水分散体のpHが4.5～10であることが好ましい。中和後の水不溶性ビニルポリマーの25℃の水に対する溶解度は、水系インクの低粘度化の観点から、10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、1重量%以下が更に好ましい。

【0089】

C.I.ピグメント・ブルー 15:4 を含有させたポリマー粒子の水分散体を得る方法としては、ポリマーを有機溶媒に溶解させ、C.I.ピグメント・ブルー 15:4、水、中和剤及び必要に応じて界面活性剤を加えて混練した後、必要に応じて水で希釈し、有機溶媒を留去して水系にする方法が好ましい。

【0090】

C.I.ピグメント・ブルー 15:4 を含有するポリマー粒子の平均粒径は、ノズルの目詰まり防止及び分散安定性の観点から、好ましくは $0.01\sim 0.50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.02\sim 0.30\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.05\sim 0.20\mu\text{m}$ である。平均粒径は実施例に示す「保存前の平均粒径」に相当し、実施例に示す方法で測定される。

【0091】

水系インクにおけるC.I.ピグメント・ブルー 15:4 を含有するポリマー粒子の水分散体の量は、通常、印字濃度及び吐出安定性の観点から、水系インクにおけるポリマー粒子の含有量が、好ましくは0.5～30重量%、より好ましくは1～15重量%となるように調整することが望ましい。

【0092】

本発明の水系インクにおいて、ポリマー粒子以外は水であるが、必要により、湿潤剤、分散剤、消泡剤、防黴剤、キレート剤等の添加剤を含有させることができる。

【0093】

湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレング

リコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリセリンモノ *n* - ブチルエーテル等の多価アルコール及びそのエーテル、アセテート類、*N* - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチルイミダゾリジノン等の含窒素化合物を使用することができる。水系インク中における湿潤剤の量は、好ましくは0.1 ~ 50重量%、より好ましくは0.1 ~ 30重量%である。

【0094】

また、分散剤としては、アニオン系、ノニオン系、カチオン系又は両性系の分散剤を用いることができる。

【0095】

かくして得られる本発明の水系インクは、モノマーB1、モノマーB2又はモノマーB3に由来の構造中のオキシプロピレン基による疎水性水和層の働きにより、疎水性が高く、インクが低粘度化され、吐出性及び分散安定性に優れているので、インクジェット記録用水系インクとして好適に使用しうるものである。

【0096】

また、本発明の水系インクの着色剤として、顔料であるC.I.ピグメント・ブルー 15:4 が用いられているので、耐光性及び耐水性に優れた印字物を得ることができる。

【0097】

更に、水不溶性ビニルポリマーとして、芳香環含有モノマー及びマクロマーの1種以上を用いた場合には、耐水性及び耐擦過性により優れた印字物を得ることができる。

【0098】

また、本発明の水系インクは、付与された高い疎水性により、親水性表面をもつ紙への浸透が抑制されるので、着色剤を紙表面に効果的に残留させることができるため、高い印字濃度を得ることができる。

【0099】

【実施例】

製造例1~3

反応容器内に、メチルエチルケトン20重量部、重合連鎖移動剤（2-メルカプトエタノール）0.03重量部、及び表1に示す各モノマーの量（重量部）のうちのそれぞれ10重量%ずつを入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行い、混合溶液を得た。

【0100】

一方、滴下ロート中に、表1に示す各モノマーの量（重量部）のうちの残りの90重量%ずつを仕込み、次いで重合連鎖移動剤（2-メルカプトエタノール）0.27重量部、メチルエチルケトン60重量部及び2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）1.2重量部を入れて混合し、十分に窒素ガス置換を行い、混合溶液を得た。

【0101】

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、その混合溶液の液温を65℃で2時間維持した後、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.3重量部をメチルエチルケトン5重量部に溶解した溶液を該混合溶液に加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させ、ポリマー溶液を得た。

【0102】

得られたポリマー溶液の一部を、減圧下で105℃で2時間乾燥させ、溶媒を除去することによって単離し、標準物質としてポリスチレン、溶媒として1mmol/Lのドデシルジメチルアミン含有クロロホルムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、得られたポリマーの重量平均分子量を測定した。その結果を表1に示す。

【0103】

なお、表1に示す各化合物の詳細は、以下のとおりである。

- ・ポリエチレングリコールモノメタクリレート：新中村化学（株）製、商品名：NKエステルM-90G、式(I)において、mが9、 R^1 及び R^2 がそれぞれメチル基である。
- ・ポリプロピレングリコールモノメタクリレート：日本油脂（株）製、商品名：

ブレンマーPP-500、式 (II) において、 n が 9、 R^1 がメチル基、 R^2 が水素原子である。

【 0 1 0 4 】

- ・ スチレンマクロマー：東亜合成（株）製、商品名：AS-6（スチレン単独重合マクロマー）、数平均分子量：6000、重合性官能基：メタクロイルオキシ基

【 0 1 0 5 】

【表 1】

製 造 例 番 号		1	2	3
モノ マ ー 組 (成 重 量 部)	ポリエチレングリコールモノメタクリレート	25	25	10
	ポリプロピレングリコールモノメタクリレート	0	0	15
	メタクリル酸	12	12	12
	スチレンモノマー	63	53	53
	スチレンマクロマー	0	10	10
ポリマーの重量平均分子量		50000	57000	55000

【 0 1 0 6 】

実施例 1 ～ 3

製造例 1 ～ 3 で得られたポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたポリマー 6 重量部を、メチルエチルケトン 45 重量部に溶かし、その中に中和剤（20 % 水酸化ナトリウム水溶液）を 1.41 重量部加えて塩生成基を中和した後、フタロシアニン顔料として C.I. ピグメント・ブルー 15:4 [東洋インキ製造（株）製、商品名：LION OL BLUE FG-7400-G] 18 重量部を加え、ビーズミルで 2 時間混練した。

【 0 1 0 7 】

得られた混練物に、イオン交換水 120 重量部を加え、攪拌した後、減圧下で 60℃ でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去することにより、固形分濃度が 20 重量% の着色剤含有水不溶性ビニルポリマー粒子の水分散体を得た。

【 0 1 0 8 】

得られた着色剤含有水不溶性ビニルポリマー粒子の水分散体 40 重量部、グリセリン 10 重量部、2-ピロリドン 5 重量部、イソプロパノール 2 重量部及びイオン

交換水43重量部を混合し、得られた混合液を0.5 μ mのフィルター〔アセチルセルロース膜、外径：2.5cm、富士写真フイルム（株）製〕を取り付けた容量25mLの針なしシリンジ〔テルモ（株）製〕で濾過し、粗大粒子を除去し、表2に示す組成の水系インクを得た。

【0109】

比較例 1

実施例2において、銅フタロシアニン顔料として、C.I.ピグメント・ブルー15:4〔東洋インキ製造（株）製、商品名：LIONOL BLUE FG-7400-G〕の代りに、C.I.ピグメント・ブルー15:3〔東洋インキ製造（株）製、商品名：LIONOL BLUE 7350〕を用いた以外は、実施例2と同様にして処理し、表2に示す組成の水系インクを得た。

【0110】

比較例 2

イオン交換水96重量部に、銅フタロシアニン顔料として、C.I.ピグメント・ブルー15:4〔東洋インキ製造（株）製、商品名：LIONOL BLUE FG-7400-G〕18重量部及び陰イオン活性剤〔花王（株）製、商品名：エレクトロストリッパーF、組成：ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸カリウム塩〕6重量部を加え、ビーズミルで2時間混練することにより、固形分濃度が20重量%の顔料粒子の水分散体を得た。

【0111】

比較例 3

比較例2において、銅フタロシアニン顔料として、C.I.ピグメント・ブルー15:4〔東洋インキ製造（株）製、商品名：LIONOL BLUE FG-7400-G〕の代りに、C.I.ピグメント・ブルー15:3〔東洋インキ製造（株）製、商品名：LIONOL BLUE 7350〕を用いた以外は、比較例2と同様にして処理し、表2に示す組成の水系インクを得た。

【0112】

次に、得られた水系インクの物性を下記方法に基づいて評価した。その結果を表2に示す。

【 0 1 1 3 】

(1) インク粘度

東機産業（株）製、RE80L 型粘度計（ローター 1）を用い、20℃で100 r/min の粘度を測定し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【 0 1 1 4 】

〔評価基準〕

- ◎：インク粘度が3.5mPa・s 未満
- ：インク粘度が3.5mPa・s 以上4.5mPa・s 未満
- △：インク粘度が4.5mPa・s 以上7.0mPa・s 未満
- ×：インク粘度が7.0mPa・s 以上

【 0 1 1 5 】

(2) 吐出安定性

市販のエプソン社製のインクジェットプリンター（型番：EM900C）を用い、インクの吐出性を以下の評価基準に基づいて評価した。

【 0 1 1 6 】

〔評価基準〕

- ：全ノズルで吐出良好
- △：一部のノズルで吐出不良あり
- ×：吐出不良

【 0 1 1 7 】

(3) 光沢

前記プリンターを用い、市販のMC 光沢紙にベタ印字し、25℃で1 時間放置後、光沢を光沢計〔日本電飾（株）製、商品名：HANDY GLOSSMETER、品番：PG-1〕で測定し、以下の基準に基づいて評価した。

【 0 1 1 8 】

〔評価基準〕

- ◎：光沢が40以上
- ：光沢が35以上40未満
- △：光沢が30以上35未満

×：光沢が30未満

【0119】

(4) 印字濃度

前記プリンターを用い、市販のコピー用紙にベタ印字し、25℃で1時間放置後、印字濃度をマクベス濃度計（マクベス社製、品番:RD914）で測定し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0120】

〔評価基準〕

◎：印字濃度が1.2 以上

○：印字濃度が1.1 以上1.2 未満

△：印字濃度が1.0 以上1.1 未満

×：印字濃度が1.0 未満

【0121】

(5) 耐光性

前記印字濃度を測定したベタ印字物に、キセノンフェードメーター（ATLAS 社製、商品名）で10000 カウント照射し続けた後、再びマクベス濃度計RD914 で照射前における測定と同じ印字箇所の印字濃度を測定した。照射前の印字濃度に対する照射後の印字濃度の残存率を式：

$$〔残存率〕 = 〔照射後の印字濃度〕 / 〔照射前の印字濃度〕 \times 100$$

に従って求め、以下の評価基準に基づいて耐光性を評価した。

【0122】

〔評価基準〕

◎：残存率が95%以上

○：残存率が80%以上95%未満

△：残存率が60%以上80%未満

×：残存率が60%未満

【0123】

(6) 耐水性

前記プリンターを用い、市販のコピー用紙にベタ印字し、25℃で1時間乾燥さ

せた試料の特定の印字箇所の印字濃度を測定後、静水中に垂直に10秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。25℃で24時間自然乾燥させた後、浸漬前と同じ箇所の印字濃度を測定し、浸漬前の印字濃度に対する浸漬後の印字濃度の残存率を式：

$$〔残存率〕 = 〔浸漬後の印字濃度〕 / 〔浸漬前の印字濃度〕 \times 100$$

に従って求め、以下の評価基準に基づいて耐水性を評価した。

【 0 1 2 4 】

〔評価基準〕

- ◎：残存率が95%以上
- ：残存率が80%以上95%未満
- △：残存率が60%以上80%未満
- ×：残存率が60%未満

【 0 1 2 5 】

(7) 耐擦過性

前記プリンターを用い、市販のコピー用紙にベタ印字し、25℃で24時間乾燥させた後、指で強く印字面を擦った。その印字のとれ具合を以下の評価基準に基づいて評価した。

【 0 1 2 6 】

〔評価基準〕

- ◎：印字は全くとれない
- ：ほとんど印字はとれず、周りが汚れない
- △：少し印字が擦りとられ、周りが少し汚れ、指も少し汚れる
- ×：かなり印字が擦りとられ、周りがかなりひどく汚れ、指も相当汚れる

【 0 1 2 7 】

(8) 平均粒径及び分散安定性

大塚電子（株）製、レーザー粒子解析システムELS-8000を用い、インクに含まれている着色剤を含有するポリマー粒子の平均粒径（以下、「保存前の平均粒径」という）を測定した。インクを密閉容器に入れ、60℃の恒温槽に1ヵ月保存後、同様の方法にて平均粒径（以下、「保存後の平均粒径」という）を測

定した。分散安定性の指標として、分散安定度を式：

$$〔分散安定度〕 = 〔保存後の平均粒径〕 / 〔保存前の平均粒径〕 \times 100$$

に従って求め、以下の評価基準に基づいて評価した。

【 0 1 2 8 】

〔評価基準〕

◎：分散安定度が95%以上105 %未満

○：分散安定度が90%以上95%未満、又は105 %以上110 %未満

△：分散安定度が70%以上90%未満、又は110 %以上130 %未満

×：分散安定度が70%未満又は130 %以上

【 0 1 2 9 】

(9) 色調の角度依存性

印字物を見る角度が変わると色調が変化する場合があり、分角偏光光度計を用いることで測定角度を変化させた際の色調の変化を調べることができる。

【 0 1 3 0 】

光沢紙〔セイコーエプソン社、商品名：MC光沢紙。型番：K A 4 2 0 M K〕にベタ印字し、25℃で24時間乾燥させた後に、変角分光光度計（株式会社村上色彩技術研究所、商品名：GCMS-4）を用いて、入射角-45 ° の時に受光角を-80 ° ～80° に変化させた際の色調の変化率a*を観察した。

【 0 1 3 1 】

〔評価基準〕

◎：a*の最大値が40未満

○：a*の最大値が40～50

△：a*の最大値が50～60

×：a*の最大値が60以上

【 0 1 3 2 】

【表 2】

実施例・比較例番号		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリマーの種類*		製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 2	なし	なし
中和度 (%)		100	100	100	100	—	—
C. I. ピグメントブルーの種類		15:4	15:4	15:4	15:3	15:4	15:3
水系 インク (重 組 成%)	水分散体の固形分	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	2-ピロリドン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	イソプロパノール	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	イオン交換水	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
水系 インク の 物 性	インク粘度	○	○	○	○	×	×
	吐出安定性	○	○	○	○	×	×
	光沢	○	○	○	○	×	×
	印字濃度	○	○	○	○	×	×
	耐光性	○	○	○	○	×	×
	耐水性	○	◎	◎	◎	×	×
	耐擦過性	○	◎	◎	◎	×	×
	平均粒径 (μm)	0.15	0.16	0.15	0.15	0.32	0.30
	分散安定性	○	○	○	○	×	×
	色調の角度依存性	◎	◎	◎	△	×	×

(注)

*：ポリマーの種類欄に記載の製造例番号は、その製造例で得られたポリマーを使用したことを意味する。

【0133】

表 2 に示された結果から、各実施例で得られた水系インクは、いずれも、低粘度インクのため、吐出安定性に優れていることがわかる。また、各実施例で得られた水系インクは、いずれも、コピー用紙に高印字濃度の印字を与え、光沢紙においては、高い光沢を与えるものであることがわかる。更に、本発明の水系インクは、色調の角度依存性、耐光性、耐水性、耐擦過性及び分散安定性にも優れたものであることがわかる。

【0134】

【発明の効果】

本発明の水系インクは、色調の角度依存性、耐水性、耐光性、耐擦過性、光沢及び分散安定性に優れたものである。また、本発明の水系インクは、更に吐出安定性が良好で、高印字濃度を付与しうるので、インクジェット記録用水系インクとして好適に使用しうるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

色調の角度依存性、耐水性、耐光性、耐擦過性、光沢及び分散安定性に優れた水系インクを提供すること、並びに吐出安定性が良好で、高印字濃度を付与するインクジェット記録用水系インクを提供すること。

【解決手段】

着色剤としてC.I.ピグメント・ブルー 15:4 を含有する水不溶性ビニルポリマーのポリマー粒子の水分散体を含有してなる水系インク。

【選択図】 なし